This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08J 5/18, B29C 55/12

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 98/13415**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. April 1998 (02.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05208

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. September 1997 (23.09.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 39 056.7	24. September 1996 (24.09.96)	DE
197 36 394.6	21. August 1997 (21.08.97)	DE
197 36 398.9	21. August 1997 (21.08.97)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HOECHST DIAFOIL GMBH [DE/DE]; Rheingaustrasse 190–196, D–65203 Wiesbaden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KURZ, Rainer [DE/DE]; Spessartstrasse 15, D–65232 Taunusstein (DE). KLIESCH, Holger [DE/DE]; Große Kirchenstrasse 1, D–55252 Mainz–Kastel (DE). BENNETT, Cynthia [DE/DE]; Am Wiesenweg 9, D–55232 Alzey (DE). BURSCH, Annegrete [DE/DE]; Im Rechacker 16, D–65385 Rüdesheim (DE). HORA, Franz [DE/DE]; Königsberger Strasse 19–21, D–65830 Kriftel (DE). KUHMANN, Bodo [DE/DE]; Lindenstrasse 5, D–65594 Runkel (DE). SCHALLER, Ulrich [DE/DE]; Flörsheimer Strasse 37, D–65439 Flörsheim–Wicker (DE).

(74) Anwalt: SCHWEITZER, Klaus; Hoechst Aktiengesellschaft, Standort Kalle–Albert, Patentabteilung, Rheingaustrasse 190–196, D–65203 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED PET FOIL WITH ENHANCED MECHANICAL AND SHRINKING PROPERTIES FOR USE AS SMD FOIL CONDENSERS AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SAID FOIL

(54) Bezeichnung: BIAXIAL ORIENTIERTE PET–FOLIE MIT VERBESSERTEN MECHANISCHEN UND SCHRUMPFEIGENSCHAFTEN ZUR VERWENDUNG FÜR SMD–FÄHIGE FOLIENKONDENSATOREN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIESER FOLIE

(57) Abstract

The invention relates to a single or multilayer biaxially oriented polyester foil having a thickness of ≤10 µm, in which the mechanical hardening coefficient MV according to the following equation: $V = S200_{TD}[\%](T2\%-100[°C])(S200_{MD}-3,35[\%])/(E_{TD}-3000[N/mm^2])*1000$ $[°C.mm^2.N^{-1}]$ does not go beyond the following ranges, where MV is ≥–2, preferably ≥0 and specially ≥0.5, specially preferred ≥1, and MV is ≤50, preferably ≤30 and specially preferred < 5. S 200_{TD} stands for cross shrinking at 200 °C after 15 min in %. S 200_{MD} stands for longitudinal shrinking at 200 °C after 15 min in %. T2 % stands for the temperature in °C at which the foil expands under constant traction of N/mm² by 2 %. E_{TD} stands for the cross directional tensile modulus at room temperature (21 °C) in N/mm².

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine ein– oder mehrschichtige biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Dicke von ≤10 µm, wobei der mechanische Verfestigungskoeffizient MV nach der folgenden Gleichung die unten angegebenen Bereiche nicht verläßt $V = S200_{TD}[\%](T2\%-100[°C])(S200_{MD}-3,35[\%])/(E_{TD}-3000[N/mm^2])*1000$ $[°C.mm^2.N^{-1}]$. MV ist dabei ≥–2, bevorzugt ≥0 und insbesondere ≥0,5, besonders bevorzugt ≥1 und MV ist ≤50, bevorzugt ≤30 und besonders bevorzugt < 5. $S200_{TD}$ ist der Schrumpf in Querrichtung bei 200 °C nach 15 min in %. $S200_{MD}$ ist der Schrumpf in Längsrichtung bei 200 °C nach 15 min in %. T2 % ist die Temperatur in °C, bei der sich die Folie unter einem konstanten Zug von 5 N/mm² um 2 % ausdehnt. E_{TD} ist das E–Modul (tensile modulus) in Querrichtung bei Raumtemperatur (21 °C) in N/mm².

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Biaxial orientierte PET-Folie mit verbesserten mechanischen und Schrumpfeigenschaften zur Verwendung für SMD-fähige Folienkondensatoren und Verfahren zur Herstellung dieser Folie

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyesterfolien, insbesondere PET-Folien, die aufgrund ihrer verbesserten Schrumpfeigenschaften sich besonders zur Herstellung von Kondensatoren für die SMD-Technik eignen. Insbesondere für Kondensatoren, die in der SMD-Technik verwendet werden, benötigt man Folien mit geringer Dicke und Temperaturbeständigkeit. Dies bringt Vorteile bei der Raumnutzung des Kondensators und beim Lötvorgang.

Eingesetzt werden zur Zeit PEN- und PPS-Folien für Folienkondensatoren in der SMD-Technik. PEN- und PPS-Folien haben einen deutlich höheren Schmelzpunkt, PEN ca. 265 °C und PPS ca. 285 °C, als PET-Folien (ca. 255 °C), und haben deshalb eine andere Schrumpfcharakteristik. Von entscheidendem Nachteil sind jedoch die hohen Kosten solcher PEN- und PPS-Folien. Es ist bekannt, daß z.Zt. auf dem Markt erhältliche PET-Folien zur Herstellung von Kondensatoren für die SMD-Technik nicht oder nur sehr bedingt unter besonderen Randbedingungen, wie z.B. mit Kapsel oder durch Reduzieren der maximal erlaubten Löttemperaturen auf ca. 200 °C geeignet sind. Die PET-Kondensatoren sind nach der zur Herstellung benötigten Temperung mechanisch instabil.

Damit PET-Folien die benötigte Wärmestabilität besitzen, dürfen eine Reihe von Eigenschaften (u.a. der Schrumpf besonders in Querrichtung bei hohen Temperaturen) bestimmte Bereiche nicht verlassen, um die Lötbadbeständigkeit der Kondensatoren zu gewährleisten.

Nach JP-B-63/004499 (Toray) werden bei biaxial orientierten Polyesterfolien niedrige Schrumpfwerte dadurch eingestellt, daß zusätzlich ein weiterer Wärmebehandlungsschritt durchgeführt wird. In EP-A-0 402 861 (DHC) und JP-A-63/011326 (Toray) werden Folien mit einem sehr niedrigen Längsschrumpf beschrieben. Beschrieben wird in EP-A-0 402 861 ein erster Temperschritt bei 225 °C bis 260 °C mit einer

Relaxation von 1 bis 15 % und anschließender, zweiter Relaxation von 0,01 bis 10 % bei Temperaturen unterhalb von 180 °C. Diese Folien sind deshalb nachteilig, weil der dort beschriebene Längsschrumpf so gering ist, daß die daraus hergestellten Kondensatoren nicht genug verfestigt sind. Daraus resultiert ein schlechter Isolationswiderstand.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine SMD-taugliche PET-Folie zur Verfügung zu stellen, die die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist. Die aus der Folie hergestellten Kondensatoren sollen nach der Temperung mechanisch stabil sowie lötbadbeständig sein.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine ein- oder mehrschichtige biaxial orientierte Folie mit einer Dicke von ≤ 10 µm, bei der der mechanische Verfestigungskoeffizient MV nach der folgenden Gleichung die unten angegebenen Bereiche nicht verläßt:

$$MV = \frac{S200_{TD}[\%](T2\%-100[°C])(S200_{MD}-3{,}35[\%])}{(E_{TD}-3000[N/mm^2])} \cdot 1000 \quad [°C/mm^2 \cdot N^{-1}]$$

MV ist dabei > -2, bevorzugt > 0, insbesondere > 0.5 besonders bevorzugt > 1 und MV ist ≤ 50, bevorzugt ≤ 30 und besonders bevorzugt ≤ 5.

Außerdem darf maximal einer der Koeffizienten $S200_{TD}$, (T2%-100), ($S200_{MD}$-3,35) und (E_{TD} - 3000) negativ sein.

S 200_{TD} ist der Schrumpf in Querrichtung (=TD=Transverse Direction) bei 200 °C nach 15 min in %.

S 200_{MD} ist der Schrumpf in Längsrichtung (=MD=Machine Direction) bei 200 °C nach 15 min in %.

T2% ist die Temperatur in °C bei der sich die Folie unter einem konstanten Zug von 5 N/mm² um 2 % ausdehnt.

E_{TD} ist das E-Modul (tensile modulus) in Querrichtung bei Raumtemperatur (21 °C) in N/mm^2.

Die erfindungsgemäße Folie besitzt eine Dicke von ≤ 10 µm, vorzugsweise ≤ 8 µm und insbesondere von ≤ 6 µm.

Für die Eignung einer Folie zur Herstellung von SMD-Kondensatoren sind 2 Prozeßschritte von besonderer Bedeutung. Dies ist einmal das Wickeln der Räder mit anschließendem Tempern zur Verfestigung der Kondensatoren und auf der anderen Seite die Wärmebeständigkeit der Kondensatoren während des Lötprozesses. Es hat sich gezeigt, daß die Wärmebeständigkeit, insbesondere die Dimensionsstabilität, der fertigen Kondensatoren entscheidend von den Schrumpfeigenschaften der Folie in MD und TD abhängt. Hier gilt, je niedriger der Schrumpf bei hohen Temperaturen (200 °C) in MD und TD desto besser die Wärmebeständigkeit. Niedrige Schrumpfwerte führen daher zu den gewünschten kleinen Werten für MV in der obigen Formel. Der Schrumpf ist aber auf der anderen Seite wichtig für die Verfestigung der Wickelräder während des Temperschrittes. Werden die Wickel nicht ausreichend verfestigt, dann haben die resultierenden Kondensatoren ungenügende Isolationswiderstände und inakzeptabel hohe Werte für den dielektrischen Verlustfaktor tanδ. Für die SMD-Eignung ist also eine Balance zwischen besonders niedrigem und noch ausreichendem Schrumpf notwendig. Zu der genannten Verfestigung tragen sowohl der Querschrumpf als auch der Längsschrumpf bei. Der Beitrag des Längsschrumpfes ist dabei aber ungleich wichtiger. Ein niedriger Querschrumpf kann daher eher toleriert werden, als ein zu niedriger Längsschrumpf. Es haben sich Werte für $S200_{MD}$ von kleiner als 3,35 % als sehr ungünstig erwiesen. Daher wird der Koeffizient in der Formel bei niedrigeren Schrumpfwerten negativ und führt MV aus dem idealen Bereich.

Bei $S200_{TD}$ haben sich Werte von kleiner gleich 1 % als besonders günstig erwiesen, wobei Werte von kleiner 0,8 % zu bevorzugen sind.

Die Verfestigung des Lagenpakets wird aber nicht nur vom Schrumpf bestimmt sondern auch von anderen, insbesondere mechanischen, Eigenschaften der Folie. Der durch den Wickelzug und den Längsschrupf erzeugte Druck auf die Lagen führt zu einer Ausdehnung der Folie und damit zur Verfestigung. Diese Ausdehnung ist z.B. abhängig vom E-Modul bei der jeweiligen Temperatur, da eine Folie mit hoher mechanische Festigkeit weniger leicht auszudehnen ist als eine Folie mit einem niedrigeren E-Modul. Die Neigung der Folie sich unter Druck und bei einer bestimmten Temperatur in Querrichtung auszudehnen kann man am besten Messen, indem man nicht Druck ausübt, sondern mit einer konstanten niedrigen Kraft einen Zug auf die Folie überträgt. Für die Eigenschaften der Folie hat es sich dabei als günstig erwiesen, wenn die Folie bei einem Zug von 5 N/mm^2 bei einer möglichst geringen Temperatur eine Längung von mindestens 2 % (T2%) zeigt (Diese Temperatur liegt für Standardkondensatorfolien bei über 150 °C und bei den erfindungsgemäßen Folien idealerweise zwischen 100 und 140 °C. besser sogar zwischen 100 und 130 °C). D.h., daß der bei der Temperung auftretende Lagendruck schon frühzeitig zu einer Verfestigung der Lagen führt. Problematisch ist es jedoch, wenn die Längung von 2 % schon bei sehr niedrigen Temperaturen unter 100 °C auftritt. Dann muß die Tempertemperatur reduziert werden, was wiederum die Lötbadbeständigkeit deutlich verschlechtert.

Niedrige Werte für T2% könne z.B. durch niedrige E-Module in Querrichtung erreicht werden. Sehr niedrige Werte, die deutlich unter 4000 N/mm^2 liegen sind aber wiederum ungünstig. Solche E-Module haben zwar keinen direkten negativen Einfluß auf die SMD-Eignung, führen aber allgemein zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften der Folie. Dieser Tatsache trägt die Berücksichtigung des E-Moduls in der obigen Formel Rechnung.

Die Dichte des zur Folienherstellung verwendeten Polyesters liegt zweckmäßigerweise zwischen 1,385 und 1,410 g/cm^3. Folien mit Werten oberhalb von 1,410 sind tendenziell zu kristallin und könnten bei der Kondensatorherstellung zu einer Sprödigkeit der Folie und damit gegebenenfalls zum Ausfall des Kondensators führen. Liegt

die Dichte unterhalb von 1,385, so könnte der Schrumpf der Folie zu hoch bzw. das E-Modul könnte zu gering sein, bzw. die Hydrolyseempfindlichkeit zu hoch sein.

Die erfindungsgemäße Folie wird vorzugsweise aus Polyesterrohstoffen hergestellt. Unter Polyesterrohrstoffen werden Zusammensetzungen verstanden, die zum überwiegenden Teil, d.h. zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, aus einem Polymer, ausgewählt aus der Gruppe Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalt (PEN), Poly-1,4-dicyclohexandimethylenterephthalat (PCT), Polyethylennaphthalatbibenzoat (PENBB) und Mischungen dieser Polymere bestehen. Bevorzugt sind Polyesterrohstoffe, die im wesentlichen aus Ethylenterephthalateinheiten und/oder bis 50 Mol-% aus Comonomereinheiten aufgebaut sind, wobei eine Variation in der Glykol- und/oder der Säurekomponente der Comonomereinheiten möglich ist. Die Herstellung der Polyester kann sowohl nach dem Umesterungsverfahren mit den üblichen Katalysatoren, wie z.B. Zn-, Ca-, Li- und Mn-Salzen als auch nach dem Direktveresterungsverfahren erfolgen.

Der Polyesterrohstoff enthält gegebenenfalls die zur Herstellung von Kondensatorfolien zur Verbesserung der Schlupf- und Gleiteigenschaften üblichen Additive (Partikel), z.B. anorganische Pigmente wie Kaolin, Talk, SiO_2 $MgCO_3$, $CaCO_3$ $BaCO_3$ $CaSO_4$, $BaSO_4$, $LiPO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, TiO_2, Al_2O_3, MgO, SiC,LiF oder die Ca-, Ba-, Mn-Salze der Terephthalsäure. Es können allerdings auch Teilchen auf Basis vernetzter, unschmelzbarer, organischer Polymeren wie z.B. Polystyrole, Polyacrylate, Polymethacrylate zugesetzt werden. Bevorzugt werden die Partikel in einer Konzentration von 0,005 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,01 bis 2,0 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Schicht) eingesetzt. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 0,001 bis 10 μm, bevorzugt 0,005 bis 5 μm.

Die Polyesterfolien können nach bekannten Verfahren aus oben beschriebenen Rohstoffen oder in Kombination obiger Polyesterrohstoffe mit weiteren Rohstoffen oder üblichen Additiven in üblicher Menge von 0,1 bis maximal 10 Gew.-% sowohl als Monofolien als auch als mehrschichtige, gegebenenfalls coextrudierte Folien mit

gleichen oder unterschiedlich ausgebildeten Oberflächen hergestellt werden, wobei eine Oberfläche beispielsweise pigmentiert ist und die andere Oberfläche kein Pigment enthält. Ebenso können eine oder beide Oberflächen der Folie nach bekannten Verfahren mit einer üblichen funktionalen Beschichtung versehen werden.

Bei dem bevorzugten Extrusionsverfahren zur Herstellung der Polyesterfolie wird das aufgeschmolzene Polyestermaterial durch eine Schlitzdüse extrudiert und als weitgehend amorphe Vorfolie auf einer Kühlwalze abgeschreckt. Diese Folie wird anschließend erneut erhitzt und in Längs- und Querrichtung bzw. in Quer- und in Längsrichtung bzw. in Längs-, in Quer- und nochmals in Längsrichtung und/oder Querrichtung gestreckt. Die Strecktemperaturen liegen im allgemeinen bei T_g+10°C bis T_g+60°C, das Streckverhältnis der Längsstreckung liegt üblicherweise bei 2 bis 6, insbesondere bei 3 bis 4,5, das der Querstreckung bei 2 bis 5, insbesondere bei 3 bis 4,5 und das der gegebenenfalls durchgeführten zweiten Längsstreckung bei 1,1 bis 3. Die erste Längsstreckung kann gegebenenfalls gleichzeitig mit der Querstreckung (Simultanstreckung) durchgeführt werden. Je nach Bauart der verwendeten Streckanlage sind die bekannten Einflußgrößen Streckverhältnis, -temperatur und -geschwindigkeit so aufeinander abzustimmen, daß die Meßgrößen E-Modul, Schrumpf und T2% in den gewünschten Bereichen liegen. Günstig sind dabei eher niedrige Streckverhältnisse in Querrichtung (< 4) und mittlere bis hohe (>3,6) Streckverhältnisse in Längsrichtung. In Kombination mit den unten angegebenen Fixiertemperaturen und Relaxationen, lassen sich die gewünschten Werte bspw. durch ein Querstreckverhältnis von 3,6 - 4,0, bevorzugt 3,7 - 3,9, besonders bevorzugt um 3,8 und ein Längsstreckverhältnis von 3,6 - 4,2, bevorzugt 3,7 - 4,0, besonders bevorzugt um 3,9 einstellen.

Anschließend folgt die Thermofixierung der Folie bei Ofentemperaturen von 200 bis 260 °C, insbesondere bei 220 bis 250 °C. Entscheidend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Folie ist das tatsächliche Temperaturerlebnis der Folie und nicht die Umgebungstemperatur im Herstellungsprozeß. Beispielsweise kann bei sehr hohen Geschwindigkeit der Produktionsmaschine die Ofentemperatur, d.h. die Umge-

bungstemperatur, erheblich über der Temperatur liegen, die die Folie tatsächlich beim Durchlaufen dieses Ofens erfährt. Die maximale Temperatur, die die Folie während ihres Herstellungsprozesses tatsächlich erlebt, läßt sich mittels DSC-Analyse an einer fertigen Folie ermitteln (= maximales Temperaturerlebnis = Folienfixierpeak). Diese Temperatur sollte zwischen 225 und 245 °C liegen, bevorzugt zwischen 230 und 240 °C.

In der Fixierzone wird die Folie in Querrichtung um insgesamt 5 bis 15% relaxiert. Entscheidend ist neben dieser Gesamtrelaxation von 5-15% die Relaxationsgeschwindigkeit, die erfindungsgemäß bei < 20 %/s liegt. Dies ist von Bedeutung für die Einstellung des Schrumpfes in Querrichtung. Die Relaxationsgeschwindigkeit ist der Quotient aus der Relaxation in % und der Zeit in s, in der die Relaxation stattfindet.

Die Relaxation kann in mehreren diskreten Schritten, aber auch in einem Schritt erfolgen, wobei die Relaxation in mehreren Schritten, insbesondere über eine längere Strecke bevorzugt wird. Besonders günstig ist dabei eine Relaxationsgeschwindigkeit von < 5 %/s, wobei ein möglichst großer Teil der Relaxation bei Temperaturen < 233 °C, besser sogar bei Temperaturen < 210 °C stattfinden sollte. Mindestens 0,7 % Relaxation sollten bei Temperaturen < 210 °C stattfinden. Hohe Relaxationsgeschwindigkeiten und hohe Relaxationstemperaturen führen zu einer geringeren Reduktion des Querschrumpfes bei gleichzeitiger deutlicher Reduktion des Längsschrumpfes, was aus den erwähnten Gründen ungünstig ist. Die Höhe der Gesamtrelaxation muß wiederum individuell für jede Produktionsanlage so gewählt werden, daß die angegebenen Meßgrößen im beanspruchten Bereich liegen. Bei einer Gesamtrelaxation von 8 % in Kombination mit einer Fixiertemperatur von 230°C, ist eine Relaxationsgeschwindigkeit von 3 % /s geeignet um die gewünschten Werte für MV zu erreichen.

Anschließend wird die Folie abgekühlt und aufgewickelt. Das hier beschriebene Verfahren zur Herstellung von Polyesterfolien mit reduziertem Querschrumpf ist nicht nur auf Polyester sondern auch auf andere thermoplastische Polymere anwendbar.

Nachfolgend ist die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

Zur Charakterisierung der erhaltenen Folien dienten die folgenden Meßmethoden:

Schrumpf

Der Thermische Schrumpf wurde an 10 cm großen Quadraten bestimmt. Die Proben werden genau ausgemessen (L_0) und 15 Minuten in einem Umlufttrockenschrank bei der jeweils angegebenen Temperatur getempert. Die Proben werden entnommen und bei Raumtemperatur genau ausgemessen (L).

$$Schrumpf\ (\%) \quad \frac{L_0 - L}{L_0} \cdot 100$$

Temperatur bei Längung um 2% (T2%)

Zur Bestimmung der Temperatur T2%, bei der die Längung der Folie mindestens 2 % beträgt, wird die TMA-Analyse mit einem Gerät der Fa. Mettler (TMA40) durchgeführt. Die Längung in % der 10 mm x 6 mm großen Proben wird bei einer Heizrate von 4 K/min und einer konstanten Kraft von 5 mN/mm^2 gemessen. Die Temperatur liegt zu Beginn der Messung bei 30 °C.

Dichte

Dichten werden in Übereinstimmung mit ASTM D 1505-68 durch Eintauchen von Proben in Dichtegradientensäulen bestimmt. Zur Herstellung der Dichtegradientensäule werden Gemische aus CCl_4/Heptan verwendet.

E-Modul

Das E-Modul wird mit dem Zug-Dehnungs-Meßgerät Z010 der Firma Zwick bestimmt. Das E-Modul ist der Quotient aus der auf den Anfangsquerschnitt bezogenen Kraft und der auf seine Ursprungslänge bezogenen Längenveränderung bei Verformung innerhalb des Hookschen Bereiches. Die Meßstreifen sind 15 mm breit und die Meß-

länge beträgt 100 mm. Es wird bei einer Temperatur von 21 °C mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 1 mm/min gemessen.

Beispiel 1

PET-Chips werden bei 160 °C getrocknet und bei 280 bis 310 °C extrudiert. Das geschmolzene Polymer wird aus einer Schlitzdüse extrudiert und auf eine Walze elektrostatisch angelegt. Der Film wird um den Faktor 3,8 in Maschinenrichtung bei 115 °C gestreckt. In einem Rahmen erfolgt bei 120 °C eine Querstreckung um den Faktor 3,8. Anschließend wird die Folie thermofixiert, das maximale Temperaturerlebnis der Folie liegt bei 231 °C. Die Folie wird in gleichmäßigen Schritten in Querrichtung 8 % mit einer Relaxationsgeschwindigkeit von 2,5 %/s relaxiert.

Beispiel 2

Eine Folie wird nach dem Verfahren gemäß Bsp. 1 hergestellt. Der Folienfixierpeak liegt jedoch bei 237 °C und das Querstreckverhältnis bei 3,7.

Vergleichsbeispiel 1

Eine biaxial orientierte Folie wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit dem Unterschied, daß die Folie bei 210 °C (= Folienfixierpeak) thermofixiert wird.

Vergleichsbeispiel 2

Eine biaxial orientierte Folie wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch ohne Relaxation der Folie in Querrichtung.

Vergleichsbeispiel 3

Eine biaxial orientierte Folie wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch wird die Folie in Querrichtung mit 2,0 % relaxiert.

Vergleichsbeispiel 4

Eine biaxial orientierte Folie wird wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, der Folienfixierpeak liegt jedoch diesmal bei 241 °C und die Folie wird in Querrichtung 10 % relaxiert.

Aus den Folien werden Schichtkondensatoren gefertigt. Diese werden nach der Temperung hinsichtlich ihrer Qualität beurteilt. Als Qualitätskriterien werden dabei der Ausfall wegen Isolationswiderstand, ΔC, dielektrischem Verlustfaktor und Spannungsfestigkeit herangezogen.

Nach dieser Beurteilung werden die Kondensatoren einem für Reflow-Löten geeignetem Temperaturprofil ausgesetzt. Die Peaktemperatur liegt dabei bei 235 °C. Danach werden die Kondensatoren hinsichtlich ihrer Lötbadbeständigkeit nach den selben Kriterien wie nach der Temperung beurteilt.

In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der Folien aus den Beispielen zusammengefaßt.

Tabelle 1

Folientyp	E-Modul (TD) in N/mm²	T2% in °C	S 200 (TD) %	S 200 (MD) %	Anzahl negativer Koeffizienten	MV in °C mm² N⁻¹	Qualität der Kondensatoren nach Temperung	Lötbadbeständigkeit des Kondensators
Beispiel 1	4900	117	0,6	3,7	0	2	+	+
Beispiel 2	4500	116	0,4	3,6	0	1,1	+	+
Vergleichsbeispiel 1	5250	150	1,7	6,2	0	110	+	-
Vergleichsbeispiel 2	5650	167	7,4	3,9	0	104	+	-
Vergleichsbeispiel 3	5300	153	4,1	5,5	0	207	+	-
Vergleichsbeispiel 4	4500	115	-0,1	3,0	2	0,4	-	+

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtige biaxial orientierte Folie mit einer Dicke von ≤ 10 µm wobei der mechanische Verfestigungskoeffizient MV nach der folgenden Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{S200_{TD}[\%](T2\%-100[^{\circ}C])(S200_{MD}-3.35[\%])}{(E_{TD}-3000[N/mm^2])} \cdot 1000 \quad [^{\circ}C \cdot mm^2 \cdot N^{-1}]$$

und wobei
MV > -2 und ≤ 50 ist, und
$S\,200_{TD}$ der Schrumpf in Querrichtung bei 200 °C nach 15 min in %,
$S\,200_{MD}$ der Schrumpf in Längsrichtung bei 200 °C nach 15 min in %,
T2% die Temperatur in °C bei der sich die Folie unter einem konstanten Zug von 5 N/mm² um 2 % ausdehnt, und
E_{TD} das E-Modul (tensile modulus) in Querrichtung in N/mm² ist.

2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß maximal einer der Koeffizienten $S200_{TD}$, (T2%-100 °C), ($S200_{MD}$-3,35 %) oder (E_{TD} - 3000 N/mm²) negativ ist.

3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschrumpf bei 200 °C ($S200_{TD}$) ≤ 1 % ist.

4. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder beide Oberflächen der Folie mit einer funktionalen Schicht beschichtet sind.

5. Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Polyesterfolie ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Polymerfolie, wobei eine aufgeschmolzene Polymerschmelze auf eine Kühlwalze extrudiert und anschließend sequentiell in Längs- und dann in Querrichtung oder in Quer- und dann in Längsrichtung oder simultan in Längs- und in Querrichtung gestreckt und gegebenenfalls daran anschließend nochmals in Längs- und/oder Querrichtung gestreckt wird und anschließend thermofixiert wird, wobei die Folie während der Thermofixierung mit einer Relaxationsgeschwindigkeit von < 20 %/s relaxiert wird und wobei die Folie während des Herstellprozesses ein maximales Temperaturerlebnis von > 210 °C (gemessen mittels DSC-Analyse an der fertigen Folie) erfährt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie während der Thermofixierung um 5-15 % relaxiert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Relaxationsgeschwindigkeit <10 %/s ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Relaxationsgeschwindigkeit <5 %/s ist.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Polyester ist

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyester überwiegend aus Polyethylenterephthalat besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 97/05208

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J5/18 B29C55/12

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J B29C H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 402 861 A (DIAFOIL CO LTD) 19 December 1990 cited in the application see page 3, line 58 - page 4, line 4 ---	1,6
A	EP 0 225 631 A (DIAFOIL CO LTD) 16 June 1987 see page 11, line 15 - line 25 ---	1,6
A	EP 0 228 601 A (DIAFOIL CO LTD) 15 July 1987 see page 5, line 9 - line 13 ---	1,6
A	US 4 985 537 A (UTSUMI SHIGEO ET AL) 15 January 1991 see column 3, line 64 - column 4, line 6 ---	1,6
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 January 1998	20/01/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Attalla, G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intc onal Application No
PCT/EP 97/05208

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	US 4 042 569 A (BELL ROBERT GLENN ET AL) 16 August 1977 see column 2, line 26 - line 37; example ---	1,6
A	US 5 545 364 A (SONG IL-CHEON ET AL) 13 August 1996 see column 5, line 20 - line 24 -----	1,6

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int[illegible]onal Application No
PCT/EP 97/05208

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0402861 A	19-12-90	JP 3013315 A	22-01-91
		JP 3024936 A	01-02-91
		DE 69008425 D	01-06-94
		DE 69008425 T	01-12-94
		KR 9614546 B	16-10-96
		US 5093064 A	03-03-92
		US RE34727 E	13-09-94
EP 0225631 A	16-06-87	JP 1980955 C	17-10-95
		JP 62136013 A	19-06-87
		DE 3682752 A	16-01-92
		US 4814221 A	21-03-89
EP 0228601 A	15-07-87	JP 6004276 B	19-01-94
		JP 62135350 A	18-06-87
		DE 3682263 A	05-12-91
		US 4725479 A	16-02-88
US 4985537 A	15-01-91	JP 1267024 A	24-10-89
		JP 7119055 B	20-12-95
US 4042569 A	16-08-77	BE 832116 A	05-02-76
		CA 1062429 A	18-09-79
		DE 2534983 A	26-02-76
		FR 2281208 A	05-03-76
		GB 1480157 A	20-07-77
		JP 51041068 A	06-04-76
		LU 73146 A	02-03-76
		NL 7509247 A	09-02-76
US 5545364 A	13-08-96	JP 8187777 A	23-07-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05208

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08J5/18 B29C55/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J B29C H01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
A	EP 0 402 861 A (DIAFOIL CO LTD) 19.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 58 - Seite 4, Zeile 4 ---	1,6
A	EP 0 225 631 A (DIAFOIL CO LTD) 16.Juni 1987 siehe Seite 11, Zeile 15 - Zeile 25 ---	1,6
A	EP 0 228 601 A (DIAFOIL CO LTD) 15.Juli 1987 siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 13 ---	1,6
A	US 4 985 537 A (UTSUMI SHIGEO ET AL) 15.Januar 1991 siehe Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 6 --- -/--	1,6

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12.Januar 1998	20/01/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Attalla, G

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05208

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 042 569 A (BELL ROBERT GLENN ET AL) 16.August 1977 siehe Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 37; Beispiel ---	1,6
A	US 5 545 364 A (SONG IL-CHEON ET AL) 13.August 1996 siehe Spalte 5, Zeile 20 - Zeile 24 -----	1,6

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich[ung] [...] die zur selben Patentfamilie gehören

Inte[rnales] Aktenzeichen
PCT/EP 97/05208

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0402861 A	19-12-90	JP 3013315 A	22-01-91
		JP 3024936 A	01-02-91
		DE 69008425 D	01-06-94
		DE 69008425 T	01-12-94
		KR 9614546 B	16-10-96
		US 5093064 A	03-03-92
		US RE34727 E	13-09-94
EP 0225631 A	16-06-87	JP 1980955 C	17-10-95
		JP 62136013 A	19-06-87
		DE 3682752 A	16-01-92
		US 4814221 A	21-03-89
EP 0228601 A	15-07-87	JP 6004276 B	19-01-94
		JP 62135350 A	18-06-87
		DE 3682263 A	05-12-91
		US 4725479 A	16-02-88
US 4985537 A	15-01-91	JP 1267024 A	24-10-89
		JP 7119055 B	20-12-95
US 4042569 A	16-08-77	BE 832116 A	05-02-76
		CA 1062429 A	18-09-79
		DE 2534983 A	26-02-76
		FR 2281208 A	05-03-76
		GB 1480157 A	20-07-77
		JP 51041068 A	06-04-76
		LU 73146 A	02-03-76
		NL 7509247 A	09-02-76
US 5545364 A	13-08-96	JP 8187777 A	23-07-96